

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310838
(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.CI. C22C 19/00
B22F 1/00
C22F 1/10
H01M 4/38
// C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00

(21)Application number : 10-116973 (71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
(22)Date of filing : 27.04.1998 (72)Inventor : YASUDA KIYOTAKA
SAKAI MINORU

(54) HYDROGEN OCCLUSION ALLOY AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize an amount of Al liquation as well as to improve characteristic of being pulverized so as to give excellent initial characteristics, and to get rid of segregation of iron by heat treatment of a hydrogen occlusion alloy of a specified composition after casting and obtaining a crystal structure of CaCu5 type, and further specifying grid length of the c-axis.

SOLUTION: A hydrogen occlusion alloy is to be specified as AB5 type having a CaCu5 type crystal structure expressed by an expression: $NmNi_aMn_bAl_cFe_d$, Cue . Where, Mm in the expression is a mischmetal, and $3.9 \leq a \leq 4.3$, $0.3 \leq b \leq 0.55$, $0.15 \leq c \leq 0.5$, $0.1 \leq d \leq 0.4$, $0.05 \leq e \leq 0.35$, and $5.10 \leq (a+b+c+d+e) \leq 5.35$. The raw material of this hydrogen occlusion alloy is heat melted, cast, and then heat-treated in an inert gas atmosphere. The condition of heat treatment is in a range of $1020\text{--}1100^\circ\text{C}$ and 3-6 hours. In regard to this hydrogen occlusion alloy, the grid length of c-axis is ≥ 407.3 pm, preferably 407.6 to 408.0 pm. The grid length of a-axis is generally in an extent of 500.0 to 503.0 pm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-310838

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 22 C 19/00		C 22 C 19/00 F
B 22 F 1/00		B 22 F 1/00 A
C 22 F 1/10		C 22 F 1/10 A
H 01 M 4/38		H 01 M 4/38 A
// C 22 F 1/00	6 2 1	C 22 F 1/00 6 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-116973	(71)出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22)出願日	平成10年(1998)4月27日	(72)発明者	安田 清隆 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料研究所内
		(72)発明者	酒井 実 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料研究所内
		(74)代理人	弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその製造方法

(57)【要約】

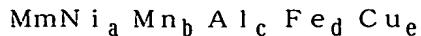
【課題】 コバルトを含有しないことによって製造コストを低減し、かつ微粉化特性に優れると共に、良好な初期特性を有し、しかも鉄の偏析がなく、アルミニウム溶出量も少ない水素吸蔵合金及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式

$MmNi_aMn_bAl_cFe_dCu_e$
(式中、Mmはミッショメタル、3.9 ≤ a ≤ 4.3、0.3 ≤ b ≤ 0.55、0.15 ≤ c ≤ 0.5、0.1 ≤ d ≤ 0.4、0.05 ≤ e ≤ 0.35、5.10 ≤ a + b + c + d + e ≤ 5.35) で表される $CaCu_5$ 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金であって、c軸の格子長が407.3 pm以上であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

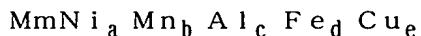


(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.9 \leq a \leq 4.3$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.55$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq e \leq 0.35$ 、 $5.10 \leq a + b + c + d + e \leq 5.35$) で表される $CaCu_5$ 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金であって、c 軸の格子長が 407.3 pm 以上であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 上記c 軸の格子長が $407.6 \sim 408.0 \text{ pm}$ である請求項1に記載の水素吸蔵合金。

【請求項3】 水素吸蔵合金原料を加熱溶解し、これを鋳造した後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表される $CaCu_5$ 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金を製造する方法であって、該熱処理条件が $1020 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、3~6時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

一般式



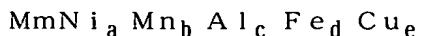
(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.9 \leq a \leq 4.3$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.55$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq e \leq 0.35$ 、 $5.10 \leq a + b + c + d + e \leq 5.35$)

【請求項4】 上記一般式において、 $a + b + c + d + e$ が $5.10 \sim 5.25$ 未満であり、上記熱処理条件が $1040 \sim 1080^\circ\text{C}$ 、3~6時間である請求項3に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 上記一般式において、 $a + b + c + d + e$ が $5.25 \sim 5.35$ であり、上記熱処理条件が $1060 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、3~6時間である請求項3に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項6】 水素吸蔵合金原料を加熱溶解し、これを超急冷凝固又はアトマイズした後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表される $CaCu_5$ 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金を製造する方法であって、該熱処理条件が $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、30分~6時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

一般式



(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.9 \leq a \leq 4.3$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.55$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq e \leq 0.35$ 、 $5.10 \leq a + b + c + d + e \leq 5.35$)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水素吸蔵合金及びその製造方法に関し、詳しくは合金中にコバルトを含有させることなく、鉄を含有させ、微粉化特性に優れ、しか

も初期活性が良好で、鉄の偏析がなく、アルミニウムの溶出量も少ない水素吸蔵合金及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、ニッケル-カドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池が注目されている。この水素吸蔵合金は、現在では希土類系の混合物であるMm(ミッシュメタル)とNi、Al、Mn、Coとの5元素の水素吸蔵合金が汎用されている。

【0003】 このMm-Ni-Mn-Al-Co合金は、La系のそれに比べて比較的安価な材料で負極を構成でき、サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉形ニッケル水素蓄電池を得ることができることから、電極材料として広く用いられている。

【0004】 現在用いられているMm-Ni-Mn-Al-Co合金は、合金の微粉化を抑制してサイクル寿命を長くしているが、一般的にこの微粉化抑制のためには10重量%程度のCo(原子比で0.6~1.0)を必要とすることが知られている。また、優れた水素吸蔵特性及び耐食性を得るためにも一定量のCoの含有は必要とされている。

【0005】 しかしながら、Coの含有率が高いとそれだけ原料コストが高くなり、原料コストの面から問題視されている。特に、電気自動車用電源(EV: Electric vehicle)等の大型電池への適用やニッケル-水素蓄電池のさらなる市場の増大に対しては、原料コストは、電極負極材料の選定において大きな割合を占め、このことが問題となっていた。

【0006】 このような問題を解決するために、特開平9-213319号公報には、Mm-Ni-Mn-Al-Co系合金の組成を変化させ、これにさらに少量の1元素を加えることが提案されている。同公報に記載の水素吸蔵合金粉末を負極に用いることによって、Coが少量にもかかわらず、合金の微粉化による負極の劣化を一定程度抑制し、電池のサイクル寿命を長くすることができる。

【0007】 しかるに、同公報に開示の水素吸蔵合金を用いた場合には、安定した良好な初期特性が得られないという問題がある。また、微粉化特性及び水素吸蔵特性も必ずしも満足し得るものではない。

【0008】 Feを含有し、Coを含有しない水素吸蔵合金は、耐微粉化特性が向上し有望であるが、Feの偏析やAlの溶出が問題となり、時として性能差が著しく、例えば高温での保存時に合金の腐食が著しくなり、充放電サイクル初期の容量の劣化が起こったりするため性能の安定性を得るのが非常に難しく、基本的性能向上は認められたものの、安定性に欠け、実用化の大き

な障壁となっていた。

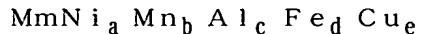
【0009】従って、本発明の目的は、コバルトを含有しないことによって製造コストを低減し、かつ微粉化特性に優れると共に、良好な初期特性を有し、しかも鉄の偏析がなく、アルミニウム溶出量も少ない水素吸蔵合金及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々の研究を重ねた結果、コバルトを含有することなく、鉄を含有するAB₅型合金組成を特定の非化学量論組成（Bサイトリッチ）とし、かつc軸が一定範囲にある水素吸蔵合金によって、上記目的を達成し得ることを知見した。また、このような水素吸蔵合金は、上記特定の組成において、熱処理条件とが一定の関係にある場合に得られることを見い出した。

【0011】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、

一般式



（式中、Mmはミッショメタル、3.9≤a≤4.3、0.3≤b≤0.55、0.15≤c≤0.5、0.1≤d≤0.4、0.05≤e≤0.35、5.10≤a+b+c+d+e≤5.35）で表されるCaCu₅型の結晶構造を有するAB₅型水素吸蔵合金であって、c軸の格子長が407.3pm以上であることを特徴とする水素吸蔵合金を提供するものである。

【0012】また、本発明は、本発明の水素吸蔵合金の好ましい製造方法として、水素吸蔵合金原料を加熱溶解し、これを鋳造した後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表されるCaCu₅型の結晶構造を有するAB₅型水素吸蔵合金を製造する方法であって、該熱処理条件が1020～1100℃、3～6時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法を提供するものである。

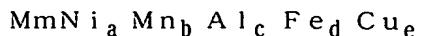
一般式



（式中、Mmはミッショメタル、3.9≤a≤4.3、0.3≤b≤0.55、0.15≤c≤0.5、0.1≤d≤0.4、0.05≤e≤0.35、5.10≤a+b+c+d+e≤5.35）

【0013】更に、本発明は、本発明の水素吸蔵合金の好ましい製造方法として、水素吸蔵合金原料を加熱溶解し、これを超急速冷凝固又はアトマイズした後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表されるCaCu₅型の結晶構造を有するAB₅型水素吸蔵合金を製造する方法であって、該熱処理条件が1000～1100℃、30分～6時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法を提供するものである。

一般式



（式中、Mmはミッショメタル、3.9≤a≤4.3、0.3≤b≤0.55、0.15≤c≤0.5、0.1≤d≤0.4、0.05≤e≤0.35、5.10≤a+b+c+d+e≤5.35）

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の水素吸蔵合金は、一般式MmNi_aMn_bAl_cFe_dCu_e（式中、Mmはミッショメタル、3.9≤a≤4.3、0.3≤b≤0.55、0.15≤c≤0.5、0.1≤d≤0.4、0.05≤e≤0.35、5.10≤a+b+c+d+e≤5.35）で表されるCaCu₅型の結晶構造を有するAB₅型水素吸蔵合金である。

【0015】ここで、MmはLa、Ce、Pr、Nd、Sm等の希土類系の混合物であるミッショメタルである。また、この水素吸蔵合金は、CaCu₅型の結晶構造を有するAB₅型水素吸蔵合金で、AB_{5.10}～5.35のBサイトリッチの非化学量論組成である。

【0016】この水素吸蔵合金において、Ni_aMn_bAl_cFe_dCu_eの組成割合（原子比）は、下記の関係を有するものである。すなわち、Niの割合は3.9≤a≤4.3であり、Mnの割合は0.3≤b≤0.55であり、Alの割合は0.15≤c≤0.5であり、Feの割合は0.1≤d≤0.4であり、Cuの割合は0.05≤e≤0.35であり、かつa+b+c+d+eが5.10～5.35の範囲にある。

【0017】上記のように、Niの割合aは3.9～4.3であり、aが3.9未満では水素吸蔵量が損なわれ、4.3を超えると微粉化や寿命特性劣化が認められる。

【0018】Mnの割合bは0.3～0.55であり、bが0.3未満ではプラトー圧力が高くなり、かつ水素吸蔵量が損なわれ、0.55を超えると合金の腐食が激しくなり、合金の早期劣化が認められる。

【0019】Alの割合cは0.15～0.3であり、cが0.15未満では水素吸蔵合金放出圧力であるプラトー圧力が高くなり、充放電のエネルギー効率が悪くなり、0.5を超えると水素吸蔵量が少なくなるだけでなく、合金が単相化しにくい。

【0020】Feの割合dは0.1～0.4であり、dが0.1未満では微粉化特性に劣り、0.4を超えるとFeの偏析を防ぐことができず、またAlの溶出を抑えることができない。

【0021】Cuの割合eは0.05～0.35であり、eが0.05未満では微粉化特性の向上は見られず、0.35を超えると水素吸蔵特性が損なわれ、またCuが析出する場合が生じる。

【0022】a+b+c+d+e（以下、場合によってxと総称する）は5.10～5.35であり、xが5.10未満では電池寿命や微粉化特性が損なわれ、5.35を超えた場合には、水素吸蔵特性が損なわれる。

【0023】本発明の水素吸蔵合金は、c軸の格子長が407.3pm以上、好ましくは407.6～408.0pmである。c軸の格子長が407.3pm未満では、微粉化特性に劣るのみならず、初期特性も低下する。また、408.0pmを超えるような水素吸蔵合金は、製造において困難性が伴うし、水素吸蔵量の大幅な減少を伴う。

【0024】さらに、本発明の水素吸蔵合金のa軸の格子長は、特に限定されないが、一般には500.0～503.0pmである。

【0025】次に、本発明の水素吸蔵合金の製造方法について説明する。先ず、上記で示したような合金組成となるように、水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、例えば誘導加熱による高周波加熱溶解炉を用いて、上記水素吸蔵合金原料を溶解して金属浴湯となす、これを鋳型、例えば水冷型の鋳型に流し込んで水素吸蔵合金を1350～1550℃で鋳造する。

【0026】次に、得られた水素吸蔵合金を不活性ガス雰囲気中、例えばアルゴンガス中で熱処理する。熱処理条件は1020～1100℃、3～6時間である。このような熱処理を行うのは、鋳造された合金の組織には通常Mn又はFe主体の微細な粒界偏析が認められるが、これを加熱することによって均質化するためである。

【0027】これら熱処理条件もa+b+c+d+e(x)の値によって好ましい値が存在し、xが5.10～5.25未満の時は、好ましくは1040～1080℃、3～6時間であり、xが5.25～5.35の時は、好ましくは1060～1100℃、3～6時間である。

【0028】また、本発明の水素吸蔵合金の他の製造方法としては、上記で示したような合金組成となるように、水素吸蔵合金原料を秤量、混合して得られた金属浴湯を、10³～10⁵K程度の速い冷却速度で超急冷凝固させる超急冷凝固法（メルトスピンドル法）や上記金属浴湯を圧縮空気等を作用させ、多数の液滴に分割し、凝固させるアトマイズ法によって水素吸蔵合金を製造してもよい。

【0029】この場合の熱処理条件は、1000～1080℃、10分～6時間、好ましくは10分～3時間である。

【0030】このようにして、鉄を含有し、コバルトを含有しないにも拘わらず、微粉化特性に優れると共に、良好な初期特性を有し、かつ鉄の偏析が生じず、アルミニウムの溶出量が少ない水素吸蔵合金が得られる。

【0031】この水素吸蔵合金は、粗粉碎、微粉碎後、アルカリ蓄電池の負極として好適に用いられる。かかるアルカリ蓄電池は、初期特性が良好で、合金の微粉化による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命が長いものとなる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

【0033】【実施例1-1～1-3及び比較例1-1～1-2】Mm、Ni、Mn、Al、Fe及びCuを合金組成でMmNi_{4.05}Mn_{0.45}Al_{0.3}Fe_{0.28}Cu_{0.22}(x=5.30)になるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10⁻³Torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鋳型に流し込み、1450℃で鋳造を行い、合金を得た。更に、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、表2に示す条件で熱処理を行い、それぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0034】【実施例2-1～2-3及び比較例2-1～2-2】合金組成を表1に示される合金組成Bとし、表2に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0035】【比較例3-1～3-3】合金組成を表1に示される合金組成Cとし、表2に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0036】【比較例4-1～4-5】合金組成を表1に示される合金組成Dとし、表2に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0037】【実施例5-1～5-3及び比較例5-1～5-2】合金組成を表1に示される合金組成Eとし、表3に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0038】【実施例6-1～6-3及び比較例6-1～6-2】合金組成を表1に示される合金組成Fとし、表3に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0039】【実施例7-1～7-3及び比較例7-1～7-2】合金組成を表1に示される合金組成Gとし、表3に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0040】【実施例8-1】合金組成を表1に示される合金組成Hとし、表3に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にして水素吸蔵合金を得た。

【0041】【実施例9-1】合金組成を表1に示される合金組成Iとし、表3に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例1-1と同様にして水素吸蔵合金を得た。

【0042】【実施例10-1～10-3及び比較例10-1～10-2】Mm、Ni、Mn、Al、Fe及びCuを合金組成でMmNi_{4.05}Mn_{0.45}Al_{0.3}Fe_{0.28}Cu_{0.22}(x=5.30)(合金組成A)になるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10⁻³Torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱

溶解した後、 $10^3 \sim 10^5$ K程度の冷却速度で超急速凝固させ合金を得た。更に、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、表4に示す条件で熱処理を行い、それぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0043】 [実施例11-1～11-3及び比較例11-1～11-2] 合金組成を表1に示される合金組成Gとし、表4に示す条件で熱処理を行った以外は、実施例10-1と同様にしてそれぞれ水素吸蔵合金を得た。

【0044】 [特性評価] 実施例及び比較例で得られた水素吸蔵合金について、格子長、アルミニウム溶出率、初期容量劣化の有無及び微粉化残存率の評価を行った。その結果を表2～4に示す。なお、格子長、アルミニウム溶出率及び微粉化残存率は下記の方法に基づいて行った。そして、これらの評価に基づいて総合評価を行い、◎を良好、×を不良とした。

【0045】 <格子長> X線回折試験に基づいて行い、粒径 $22 \mu\text{m}$ 以下の合金粉末をディフラクトメータで測定し、 $100^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ の間のピークを用いて、格子定数の精密化を実施した。

【0046】 <アルミニウム溶出率> アルミニウム溶出試験を行い、試験片を30重量%KOH水溶液(65°C)中に放置し、ICP分析を行った。そして、比較例3-1の値を100%とした指数表示とした。

【0047】 <微粉化残存率> PCT装置で、30barの水素ガスを粒度 $22 \sim 53$ ミクロンに調整した水素吸蔵合金に導入し、その後脱蔵排気する処理を10回繰り返した後、サイクル試験前の平均粒度に対するサイクル試験後の平均粒度の比で計算した。

【0048】

【表1】

合金組成	Mn	Ni	Mn	Al	Cu	Fe	ABx	Co
A	1	4.05	0.45	0.30	0.22	0.28	5.3	—
B	1	4.00	0.40	0.30	0.22	0.38	5.3	—
C	1	3.55	0.40	0.30	—	—	5.0	0.75
D	1	3.95	0.45	0.30	0.10	—	5.2	0.40
E	1	3.90	0.40	0.30	0.22	0.28	5.1	—
F	1	3.90	0.40	0.30	0.22	0.38	5.2	—
G	1	3.95	0.40	0.30	0.25	0.30	5.2	—
H	1	4.05	0.45	0.30	0.12	0.38	5.3	—
I	1	4.05	0.45	0.30	0.32	0.18	5.3	—

【0049】

【表2】

実施例 比較例	合金 組成	ABx	熱処理条件		格子長 (c/pm)	AI溶出率 (%)	初期 容量劣化	微粉化 残存率 (重量%)	総合 評価
			(°C)	(Hr)					
比較例1-1	A	5.3	1040	3	406.8	170	あり	83	×
実施例1-1			1060	3	407.3	90	なし	96	◎
実施例1-2			1080	3	407.5	70	なし	97	◎
実施例1-3			1100	6	407.4	75	なし	92	◎
比較例1-4			1120	6	406.8	120	あり	86	×
比較例2-1	B	5.3	1040	3	406.8	170	あり	83	×
実施例2-1			1060	3	407.3	90	なし	92	◎
実施例2-2			1080	3	407.5	70	なし	94	◎
実施例2-3			1100	6	407.4	75	なし	80	◎
比較例2-2			1120	6	406.8	120	あり	74	×
比較例3-1	C	5.0	1020	3	406.8	100	なし	90	◎
比較例3-2			1060	3	407.8	100	—	92	◎
比較例3-3			1080	3	407.1	100	—	90	◎
比較例4-1	D	5.2	1020	3	406.8	115	なし	85	◎
比較例4-2			1040	3	407.3	110	—	87	◎
比較例4-3			1060	3	407.5	110	—	92	◎
比較例4-4			1080	3	407.4	110	—	92	◎
比較例4-5			1100	3	406.8	120	—	90	◎

【0050】

【表3】

実施例 比較例	合金 組成	ABx	熱処理条件		格子長 (c/pm)	AI溶出率 (%)	初期 容量 劣化	微粉化 残存率 (重量%)	総合 評価
			(°C)	(Hr)					
比較例5-1	E	5.1	1000	3	406.8	170	あり	83	×
実施例5-1			1020	3	407.3	90	なし	92	◎
実施例5-2			1040	3	407.5	70	なし	94	◎
実施例5-3			1060	3	407.4	75	なし	80	◎
比較例5-2			1080	3	406.8	120	あり	74	×
比較例6-1	F	5.2	1020	3	406.8	160	あり	71	×
実施例6-1			1040	3	407.3	85	なし	93	◎
実施例6-2			1060	3	407.3	58	なし	92	◎
実施例6-3			1080	3	407.8	65	なし	94	◎
比較例6-2			1100	3	407.1	145	なし	88	×
比較例7-1	G	5.2	1020	3	406.8	174	あり	78	×
実施例7-1			1040	3	407.5	80	なし	88	◎
実施例7-2			1060	3	407.5	55	なし	90	◎
実施例7-3			1080	3	407.4	70	なし	90	◎
比較例7-2			1100	3	407.1	160	なし	88	×
実施例8-1	H	5.3	1080	6	407.7	86	なし	91	◎
実施例9-1	I	5.3	1080	6	407.7	66	なし	91	◎

【0051】

【表4】

実施例 比較例	合金 組成	ABx	熱処理条件		格子長 (c/pm)	AI溶出率 (%)	初期 容量 劣化	微粉化 残存率 (重量%)	総合 評価
			(°C)	(Hr)					
比較例10-1	A	5.3	950	3	406.9	180	あり	82	×
実施例10-1			1000	1	407.4	95	なし	92	◎
実施例10-2			1080	1	407.8	57	なし	96	◎
実施例10-3			1100	1	407.5	82	なし	92	◎
比較例10-2			1120	1	406.2	130	あり	63	×
比較例11-1	G	5.2	950	3	406.4	140	あり	82	×
実施例11-1			1000	1	407.3	90	なし	91	◎
実施例11-2			1060	1	407.4	74	なし	94	◎
実施例11-3			1080	1	407.3	88	なし	83	◎
比較例11-2			1120	1	406.1	145	あり	58	×

【0052】表2～4の結果から明らかなように、実施例はコバルトを含有しない比較例よりも、一般的にアルミニウム溶出率が小さく、初期容量劣化もなく、また微粉化残存率が高いため総合評価において優れている。また、コバルトを含有する比較例は、総合評価に優れているものの、経済性に劣り、また実施例に比べてアルミニウム溶出率が大きい。

【0053】[実験例1] $MnNi_{4.05}Mn_{0.45}Al_{0.3}Fe_{0.28}Cu_{0.22}$ ($x = 5, 30$) (合金組成A)

と $MnNi_{3.95}Mn_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.3}Cu_{0.25}$ ($x = 5, 20$) (合金組成B) の熱処理条件と格子長 (c 軸) の関係を評価した。結果を図1に示す。なお、合金組成A及びBはいずれも鋳造によって得られたものである。

【0054】図1の結果から、合金組成Aは熱処理条件が 1080°C 、3時間で最もc軸長が長くなり、合金組成Bは熱処理条件が 1060°C 、6時間で最もc軸長が長くなる。このように合金組成A及びBではxの値によ

って、最適熱処理条件が異なることが判る。

【0055】 [実験例2] $MmNi_{4.05}Mn_{0.45}Al_{0.3}Fe_{0.28}Cu_{0.22}$ ($x = 5.30$) (合金組成A)、 $MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ ($x = 5.00$) (合金組成C) 及び $MmNi_{3.95}Mn_{0.45}Al_{0.3}Co_{0.4}Cu_{0.1}$ ($x = 5.20$) (合金組成D) の熱処理条件とアルミニウム溶出量の関係を評価した。結果を図2に示す。なお、合金組成A、C、Dはいずれも鋳造によって得られたものである。また、アルミニウム溶出量は合金組成Cを100%とした指標表示で示した。

【0056】図2の結果から、合金組成C及びDは熱処理条件に拘わらず、アルミニウム溶出量が一定であるのに対し、合金組成Aは1080°C、3~6時間で最もアルミニウム溶出量が少ない。このように合金組成Aで

は、アルミニウム溶出量において最適熱処理条件があることが判る。

【0057】

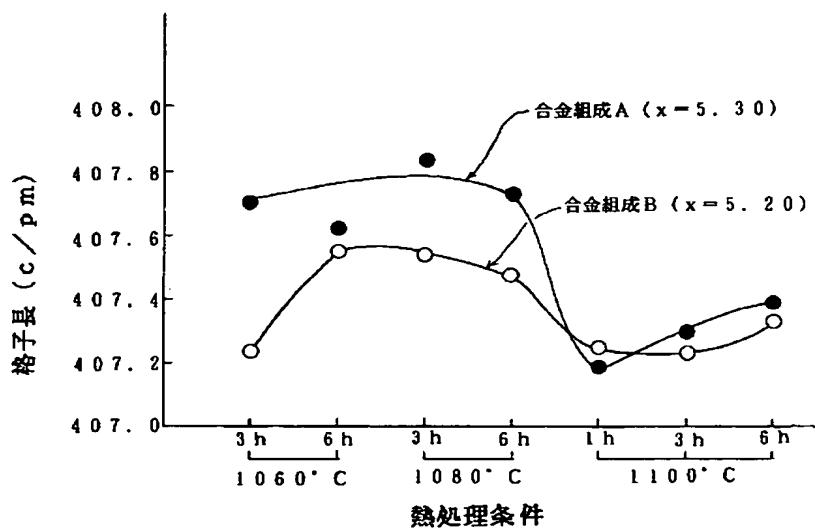
【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金は、コバルトを含有しないため製造コストが低減され、かつ微粉化特性に優れると共に、良好な初期特性を有し、しかも鉄の偏析がなく、アルミニウム溶出量も少ない。また、本発明の製造方法によって、上記水素吸蔵合金が安定して、かつ効率よく得られる。

【図面の簡単な説明】

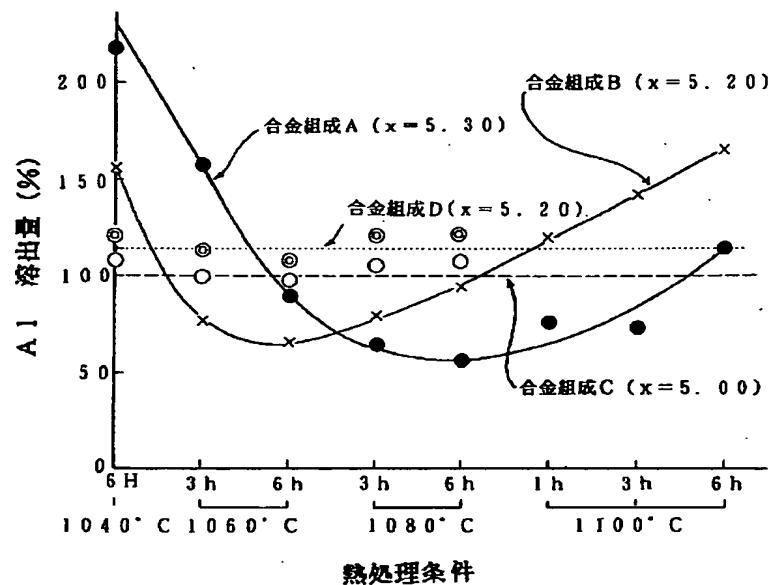
【図1】各合金組成における熱処理条件と格子長 (c軸) の関係を示すグラフ。

【図2】各合金組成における熱処理条件とアルミニウム溶出量の関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

C 22 F 1/00

識別記号

641
661
691

F I

C 22 F 1/00

641A
661C
691B
691C
691Z